

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008690377

WPI Acc No: 1991-194397/199127

Cold impact resistant fuel supply line for e.g. cars - has inner and outer layers made of modified polyamide and intermediate layer of

unmodified homo- and/or co-polymer

Patent Assignee: EMS-INVENTA AG (INVE); EMS INVENTA AG (INVE)

Inventor: KERSCHBAUM F; KERSCHBAUMER F

Number of Countries: 010 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4006870	C	19910704	DE 4006870	A	19900305	199127 B
EP 445706	A	19910911	EP 91103243	A	19910304	199137
EP 445706	A3	19920122	EP 91103243	A	19910304	199322
US 5219003	A	19930615	US 91661669	A	19910227	199325
JP 5229041	A	19930907	JP 9136087	A	19910301	199340
KR 158699	B1	19990115	KR 913475	A	19910304	200037

Priority Applications (No Type Date): DE 4006870 A 19900305

Cited Patents: NoSR.Pub; DE 4001125; EP 71188; FR 2454039; US 3561493; US 4907625

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 445706	A				
-----------	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI SE

US 5219003	A	7	F16L-009/14
------------	---	---	-------------

JP 5229041	A	7	B32B-001/08
------------	---	---	-------------

KR 158699	B1		F16L-011/12
-----------	----	--	-------------

Abstract (Basic): DE 4006870 C

The fuel supply line for motor vehicles is made from at least three layers of at least two different polyamides which are compatible. Pref. the inner and outer layers are of impact resistant modified polyamide and the intermediate sealing layer is a homo- and/or co-polyamide unmodified for impact resistance.

ADVANTAGE - The fuel supply line has cold impact resistance, linear stability and can be temporarily overloaded and has low permeation for fuel. (7pp Dwg.No.1/1)

Abstract (Equivalent): US 5219003 A

Tube for conveying motor vehicle engine fuel comprises three layers including barrier, external layer and internal layer, each layer are made of polyamides where two or more of the polyamides are different and mutually compatible materials, the internal and external layers are of impact resistance-modified polyamide, and the barrier is a polyamide having no impact resistance modifier. Pref. internal and external layers contain plasticisers. Pref. barrier is of polyamide 6,6, or is a blend of polyamide elastomer(s), pref. polyetheresteramide, and a copolyamide, pref. derived from 6-12C monomers. Pref. internal and external layers are of equal thicknesses, pref. 0.2-1.0 mm thick, and the barrier has a thickness of 5-25% of the combined thickness.

USE - Fuel lines for motor vehicles.

Dwg.0/0

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 40 06 870 C 1

⑤① Int. Cl.⁵:
F 16 L 9/12
B 60 K 15/01

②① Aktenzeichen: P 40 06 870.6-24
②② Anmeldetag: 5. 3. 90
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 4. 7. 91

DE 40 06 870 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Ems-Inventa AG, Zürich, CH

⑦④ Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr. rer. nat.; Schön, A.,
Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.;
Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Kerschbaumer, Franz, Dr., Chur, CH

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 38 27 092 C1
DE 35 10 395 C2

⑤④ Kraftstoffleitung

⑤⑦ Die Erfindung beschreibt eine kälteschlagzähe und län-
genstabile Kraftstoffleitung für Kraftfahrzeuge, die kurzzeitig
thermisch überlastbar ist und die aus mindestens drei
Schichten aus mindestens zwei verschiedenen, miteinander
verträglichen Polyamidtypen besteht. Die erfindungsgemäße
Kraftstoffleitung weist ferner bevorzugt eine Innen- und eine
Außenschicht aus schlagzähmodifiziertem Polyamid mit
oder ohne Weichmachergehalt und eine Sperrschicht in der
Mitte der Rohrwandung aus schlagzähmodifikatorfreiem
Homopolyamid, Copolyamid oder deren Blends auf.

DE 40 06 870 C 1

Beschreibung

Die Erfindung befaßt sich mit einer Kraftstoffleitung, die aus mehreren Polyamidschichten aufgebaut ist. Seit langer Zeit werden in Kraftfahrzeugen Kraftstoffleitungen aus Polyamid 11 und 12 eingebaut.

Ein Nachteil solcher Rohrleitungen besteht darin, daß eine beträchtliche Permeation der gebräuchlichen Kraftstoffe durch die Wandungen solcher Leitungen gegeben ist, die im Hinblick auf die in den letzten Jahren aufgetretenen Umweltschutz- und Sicherheitsüberlegungen unerwünscht hoch ist.

Ein weiterer Nachteil bei solchen Rohrleitungen besteht in einem beträchtlichen Aufnahmevermögen der Polymeren für einzelne Bestandteile der Kraftstoffe, was zu Quellvorgängen und somit zu Längenänderungen in den Wandungen bzw. Wandschichten der Rohrleitungen führen kann. Dabei wirkt sich besonders nachteilig ein unterschiedliches Quellen in verschiedenen Wandungsteilen aus.

Es wurden deshalb Entwicklungen durchgeführt, um die aus einer einzigen homogenen Schicht Polyamid 11 oder Polyamid 12 bestehenden, sogenannten Monorohre zu verbessern. Eine Verbesserungsmöglichkeit besteht in dem Übergang zu Mehrschichtrohren mit speziellen Barriere-Schichten aus Polymeren.

Aus der DE 35 10 395 C2 ist eine Kraftstoffleitung bekannt, bei der Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere mit Polyamid 11- oder 12-Schichten verbunden werden. Die Haftung zwischen diesen Schichten ist jedoch so gering, daß sie leicht delaminieren. An den delaminierten Rohrenden können aggressive Chemikalien, wie Streusalz, zwischen die Schichten eindringen. Zudem ist die Haftung an Fittings mit Dornprofilen stark herabgesetzt. Außerdem ist die Kälteschlagzähigkeit solcher Rohre so niedrig, daß sie Kälteschlagtests gemäß ISO 7628 und SAE J 4844d nicht bestehen können, weil die außerordentlich brüchige Polyethylen-Vinylalkohol-Schicht in der Rohrleitungswand nach innen verlegt worden ist.

Weiterhin ist aus der DE 38 27 092 C1 eine Kraftstoffleitung bekannt, bei der thermoplastische Polyesterelastomere mit Polyamid 6 und einer Polyethylen-Vinylalkohol-Innenschicht verbunden sind. Auch in diesem Fall besteht zwischen den Schichten ebenfalls nur eine geringe Haftung, so daß auch in diesem Fall die vorstehend beschriebenen Nachteile gegeben sind.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Kraftstoffleitung für Kraftfahrzeuge vorzuschlagen, die eine für die heutigen Umweltschutz- und Sicherheitsbestimmungen ausreichend geringe Permeation bei allen gebräuchlichen Kraftstoffen zeigt, ohne die vorstehend geschilderten Nachteile aufzuweisen.

Die Erfindung sieht zur Lösung dieser Aufgabe eine kalteschlagzähe, längenstabile und kurzzeitig thermisch überlastbare Kraftstoffleitung für Kraftfahrzeuge vor, die aus mindestens drei Schichten aus mindestens zwei verschiedenen, miteinander verträglichen Polyamidtypen besteht.

Eine erfindungsgemäße Kraftstoffleitung weist eine auch für die heutigen Umweltschutz- und Sicherheitsbestimmungen ausreichende Permeationsdichte auf, ist laminationsfrei, längenstabil und mit den in einem Motorraum von Kraftfahrzeugen üblicherweise auftretenden Temperaturen kurzzeitig überlastbar. Außerdem ist sie kostengünstig in der Herstellung.

Bekannte Monorohre halten einer Berstdruckprüfung bereits bei 170°C nicht stand. Dagegen halten erfindungsgemäße mehrschichtige Rohrleitungen einem Berstdruck von 7 bar selbst bei 180°C kurzzeitig, d. h. 1 bis 2 Std. stand. Dies hat eine erhebliche Bedeutung für die Sicherheit von Kraftstoffleitungen in Fällen, in denen sich der Motor kurzzeitig überhitzt, beispielsweise wenn das Kühlsystem aufgrund eines Defektes zu kochen beginnt.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Kälteschlagzähigkeit einer mehrschichtigen Kraftstoffleitung sehr hoch sein kann, wenn die spröde Barrierschicht die Mittelschicht der Rohrleitung bildet. Die Schlagzähigkeit der Rohrleitung wird in diesem Fall durch die Schlagzähigkeit der Innen- und Außenschicht bewirkt.

Es wurde weiter gefunden, daß sich unmodifiziertes Polyamid 66 und Polyamidelastomere auf Basis von Polyamid 12 hervorragend als Barrierschichten eignen. Diese Barrierewirkung in Kraftstoffleitungen wird besonders gegen die aromatischen, meist stark toxischen Bestandteile der Kraftstoffe gefordert. Darin ist Polyamid 66 dem Polyamid 6 und besonders dem Polyamid aus langkettigen Monomeren, wie PA 11, PA 12 und PA 12,12, überlegen.

Polyamid 66 ist mit Polyamid 6 einerseits und Polyamid 11 oder 12 andererseits so verträglich, daß an den erfindungsgemäßen Rohrleitungen aus solchen Schichten keine Delaminierung beobachtet werden konnte. Dies wurde auch für Polyamidelastomere auf Basis von Polyamid 12 beobachtet, die mit Copolyamiden auf Basis der Polyamid 6 und Polyamid 12 Monomeren zu Blends verarbeitet worden waren.

Erfindungsgemäß werden deshalb mehrschichtige Kraftstoffleitungen vorgeschlagen, deren Außenschicht aus schlagzähmodifizierten Polyamid-Typen, die Weichmacher enthalten können, und deren Sperr-Mittelschicht aus schlagzähmodifikatorfreiem Polyamid, bevorzugt aus Polyamid 6,6 oder aus Blends aus Polyamidelastomeren, bevorzugt Polyetheresteramid auf Basis der Monomeren des Polyamid 11 oder 12 mit Copolyamiden bestehen.

Für letztere sind besonders Copolyamide aus den Monomeren mit 6, 11 oder 12 C-Atomen geeignet.

Die Innenschicht solcher Rohrleitungen besteht bevorzugt aus Polyamid 6, das in besonders bevorzugter Weise ebenfalls schlagzähmodifiziert sein kann.

Besonders bevorzugt sind Kombinationen, die innen aus wahlweise schlagzähmodifiziertem Polyamid 6 und außen aus schlagzähmodifiziertem Polyamid 6, 11, 12 oder 12,12 bestehen. Dabei hat eine weitere bevorzugte Ausführungsform in Innen- und Außenschicht etwa die gleiche Schichtdicke, die in der Praxis zwischen 0,2 bis 1,0 mm liegt. Für die Sperrschichten genügen Dicken von 5 bis 25% der Gesamtwandstärke. Damit sind für die Sperrschicht Dicken von 0,1 bis 0,5 mm besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoffleitungen können selbstverständlich aus mehr als 3 Schichten aufgebaut sein, wenn das Prinzip der schlagzähmodifizierten Außenschicht und einer Sperrschicht zwischen Innen- und Außenschicht(en) gewahrt und die Verträglichkeit der Schichtmaterialien gewährleistet ist.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Kraftstoffleitungen werden bevorzugt durch Vereinigung von

Schmelzeströmen in einem Coextrusionswerkzeug hergestellt.

Solche erfindungsgemäße koextrudierte Kraftstoffleitungen sind sowohl bezüglich ihrer Kälteschlagfestigkeit nach SAE J 844d und ISO 7628 als auch bezüglich ihrer Treibstoffpermeation geprüft worden.

Die Resultate der Kälteschlagprüfungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Sie wurden an Rohren mit einem Außendurchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 1 mm durchgeführt, deren Schichtaufbauten der Tabelle 1 entnommen werden können. Die in der Tabelle 1 angegebenen Polyamid-Typen sind:

GRILON	XE3139	ein schlagzähmodifiziertes PA 6	
GRILON	T300GM	ein schlagzähmodifikatorfreies PA 66	
GRILAMID	ELY20NZ	ein schlagzähmodifiziertes Polyamidelastomer	10
GRILON	CA6E	ein amorphes Copolyamid auf Basis Caprolactam/Laurinlactam	
GRILAMID	XE3148	ein schlagzähmodifiziertes PA 12.	

Die vorstehend angegebenen Polyamid-Typen sind Handelstypen der Fa. EMS-CHEMIE AG, Zürich, Schweiz. Das gleiche gilt für

GRILON	R47HW	ein hochviskoses, schlagzähmodifiziertes PA 6 mit definiertem Weichmachergehalt	
GRILAMID	L25W20	ein Polyamid 12 mit definiertem Weichmachergehalt	20
GRILAMID	L25W40	ein Polyamid 12 mit definiertem Weichmachergehalt	

die zusätzlich bei den Versuchen gemäß den Tabellen 2 bis 5 verwendet worden sind.

Für die Permeationsprüfungen wurde eine Anlage benutzt, deren Prinzipschema in der einzigen Figur der Zeichnung wiedergegeben ist.

Nach der Zeichnung umfaßt die Anlage einen Kraftstoffkreislauf 1, der einen Windkessel 3 enthält und durch eine Heizeinrichtung 4 und einen Rohrabschnitt 5 einer zu prüfenden Rohrleitung geführt ist. Eine Druckflasche 2 steht mit dem Windkessel 3 in Verbindung und dient dazu, in dem Kraftstoffkreislauf 1 einen Druck von 4 bar aufrechtzuerhalten. Der Kraftstoff strömt im Kraftstoffkreislauf 1 mit etwa 10 l/h und wird in der Heizeinrichtung 4 auf 70°C aufgeheizt.

Außerdem umfaßt die Anlage einen Trägerkreislauf 6, der an beiden Enden des zu prüfenden Rohrleitungsabschnittes 5 mit diesem verbunden ist. Der Trägerkreislauf 6 ist durch eine Anordnung 7 aus Aktivkohlefiltern hindurchgeführt.

Der durch die Wandung des geprüften Rohrleitungsabschnittes 5 permeierte Kraftstoff wird im Trägerkreislauf 6 mit 100 ml/min Stickstoff über die Aktivkohlefilter geleitet und dort nach 300 Stunden gewichtsmäßig erfaßt.

Die Permeationsprüfungen wurden ebenfalls an Rohrleitungen mit einem Außendurchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 1 mm durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 4 wiedergegeben, während sich Tabelle 5 auf eine Aromatenbestimmung bezieht.

Tabelle 1

Rohrbeispiele

Außendurchmesser: 8 mm

Gesamtwandstärke: 1 mm

Beispiele	Schichtaufbau		Kälteschlag mit Schlagwerk SAE J 844 d	Kälteschlag mit Schlagwerk ISO 7628	
1	Grilon XE 3139 Grilon T300GM Grilon XE 3139	0,45 mm Innen 0,10 mm Mitte 0,45 mm Außen	bestanden	bestanden	55
2	Grilon XE 3139 Grilamid ELY20NZ Grilon CA6E Grilamid XE 3148	50% } 50% } 0,60 mm Innen 0,20 mm Mitte 0,20 mm Außen	bestanden	bestanden	60
Vergleichs- beispiel	Grilon XE 3139 EVAL F Grilon XE 3139	0,60 mm Innen 0,10 mm Mitte 0,30 mm Außen	nicht bestanden	nicht bestanden	65

TREIBSTOFFPERMEATION DURCH ROHRE 8x1mm
T=70 C 4 bar BLEIFREIES SUPERBENZIN
+5% ETHANOL,3% METHANOL,2% ISOPROPANOL

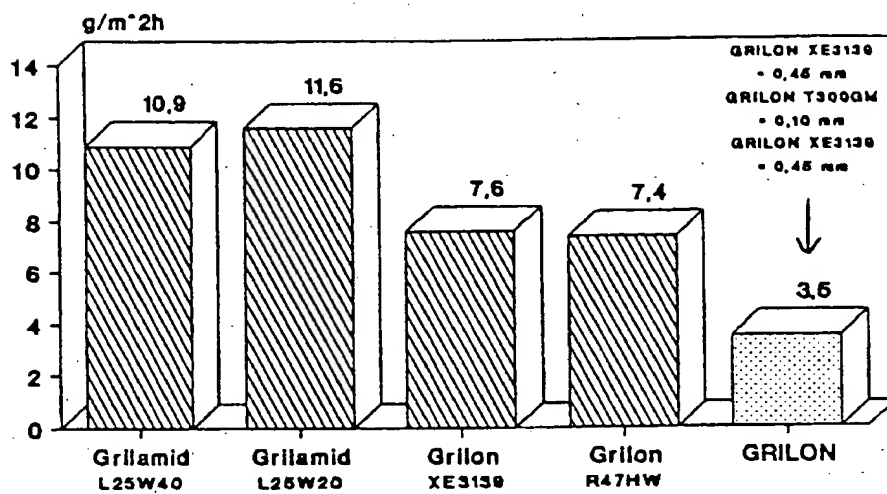


TABELLE 2

TREIBSTOFFPERMEATION DURCH ROHRE 8x1mm
T=70 C 4 bar BLEIHALTIGES SUPERBENZIN

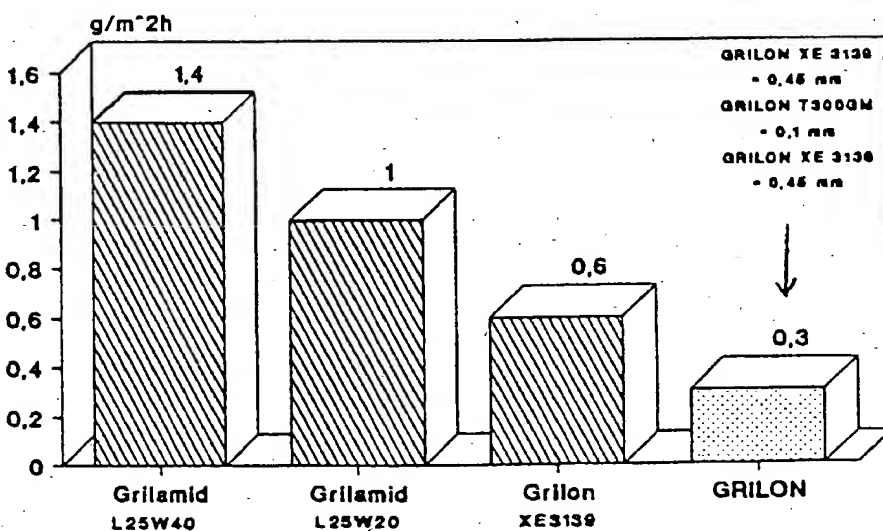


TABELLE 3

TREIBSTOFFPERMEATION DURCH ROHRE 8x1mm T=70 C 4 bar BLEIFREIES SUPERBENZIN

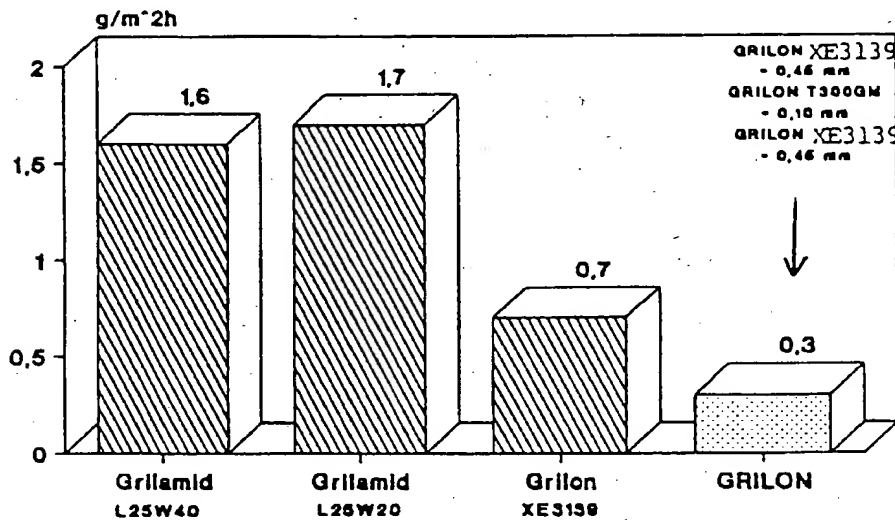


TABELLE 4

TOLUOL (AROMATISCHER BESTANDTEIL) GEHALT IN PERMEIERTEM FAM 15 TOLUOL AUSGANGSGEHALT IN FAM 15 = 46.5%

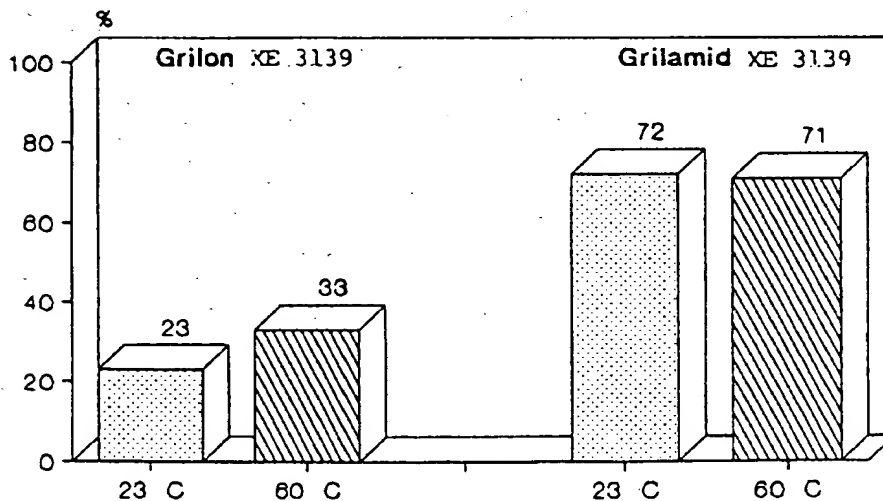


TABELLE 5

Patentansprüche

1. Kälteschlagzähe, längenstabile und kurzzeitig thermisch überlastbare Kraftstoffleitung für Kraftfahrzeuge, die aus mindestens drei Schichten aus mindestens zwei verschiedenen, miteinander verträglichen Polyamidtypen besteht.
2. Kraftstoffleitung gemäß Anspruch 1, die eine Innen- und eine Außenschicht aus schlagzähmodifiziertem Polyamid mit oder ohne Weichmachergehalt und eine Sperrschicht in der Mitte der Rohrwandung aus schlagzähmodifikatorfreiem Homopolyamid, Copolyamid oder deren Blends aufweist.
3. Kraftstoffleitung gemäß Anspruch 2, die eine Sperrschicht aus Polyamid 6,6 aufweist.
4. Kraftstoffleitung gemäß Anspruch 2, die eine Sperrschicht aus einem Blend aus Polyamidelastomeren,

bevorzugt Polyetheresteramid, mit einem Copolyamid, bevorzugt aus Monomeren mit 6 und 12 C-Atomen, aufweist.

5. Kraftstoffleitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, die Innen- und Außenwandung in annähernd gleicher Dicke, bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mm, aufweist.

6. Kraftstoffleitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, die eine Sperrschicht mit einer Dicke von 5 bis 25% der Gesamtwanddicke, bevorzugt 0,1 bis 0,5 mm, aufweist.

7. Kraftstoffleitung gemäß Anspruch 4, die eine Innenschicht aus (schlagzähmodifiziertem) PA 6 und eine Außenschicht aus (schlagzähmodifiziertem) PA 12 aufweist.

8. Kraftstoffleitung gemäß Anspruch 3, die eine Innen- und eine Außenschicht aus (schlagzähmodifiziertem) PA 6 aufweist.

9. Kraftstoffleitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die durch Koextrusion hergestellt worden ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

